

О.В.Чернышова,  
\*В.И.Чернышов,  
Д.В.Дробот  
\*ООО ИП «Тетран»

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ: ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

УДК 546.3

**В** статье представлены основные предпосылки для создания нового поколения электрохимического оборудования, реализующего технологии с контролируемым потенциалом, приведены основные отличия и преимущества перед существующим оборудованием. Даны примеры, иллюстрирующие возможности применения электрохимического комплекса в технологии редких и платиновых металлов.

Электрохимические процессы занимают особую нишу в технологии получения редких и платиновых металлов. Это обусловлено их полифункциональностью, малым расходом химических реагентов, возможностью гибкого управления процессами проведения химических реакций, которые проблематично осуществить иными способами.

Электрохимические технологии сегодня – это не только собственно технологический процесс (знание особенностей электрохимического поведения различных металлов), но и оборудование, необходимое для его осуществления (электролизеры, источники тока, потенциостаты/гальваностаты и т.д.).

К общим недостаткам существующих потенциостатов (устройств для автоматического регулирования потенциала рабочего электрода в электрохимической системе), выпускаемых различными фирмами (Sycopel scientific Ltd., Gamry, EcoChemie BV, EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH (США), ECI technology, Solatron Analytical, гомельское производственное объединение «Измеритель», НПФ «Вольта» и др.) можно отнести:

- большую постоянную времени регулятора;
- трудности, связанные с регистрацией

временных зависимостей тока и потенциала;

- при использовании потенциостатов в релаксационных исследованиях требуется разработка дополнительной аппаратуры (генераторов импульсов тока, программного и синхронизирующего устройств, коммутаторов др.);

- значение потенциала не измеряется прямыми способами.

Исследовательско-технологический электрохимический комплекс ЭХК10012, созданный ООО ИП «Тетран», лишен вышеуказанных недостатков. Комплекс имеет повышенную точность измерений и позволяет получать дополнительную информацию об объекте исследований (скорость изменения потенциалов, точки смены электрохимических реакций и др.).

В настоящее время в РФ и СНГ не выпускаются источники тока, параметры которых даже приблизительно бы соответствовали предлагаемому электрохимическому технологическому комплексу. Наиболее близким аналогом по типу решаемых задач и подходу к конструкции прибора может служить установка «POWERSTAT» фирмы «SYCOPEL Scientific Ltd» (Великобритания), но она не позволяет измерять потенциал электрода в динамическом режиме, что делает невозможным применение ее в технологических процессах.

В табл. 1 приведены данные сравнения с лучшим, на сегодняшний день, исследовательским потенциостатом производства английской фирмы Solatron – «1285-Potentiostat» с усилителем «1290 Power Buster» и самым мощным потенциостатом производства английской фирмы Sycopel Scientific Ltd – «Powerstat».

Таблица 1.

Параметр	1285-Potentiostat	«Powerstat»	Комплекс
Назначение	Научные исследования	Научные исследования	Научные исследования, промышленное использование
Область применения	Исследование электрохимических процессов	Исследование электрохимических процессов в элементах питания, аккумуляторах, процессах анодирования, травления и получения покрытий	Исследование и проведение промышленных процессов во всех областях электрохимических производств
Мощность прибора	$\pm 100$ В, $\pm 1.0$ А	$\pm 10$ В, $\pm 100$ В, $\pm 30.0$ А	блоки по $\pm 12$ В, $\pm 100$ А, до силы тока $\pm 1000$ А
Измеряемый потенциал	$\pm 5.0$ В	$\pm 10.0$ В	$\pm 12.0$ В
Компенсация IR	авто с прерыванием	ручная	автоматическая
Компенсация заряда двойного слоя	нет	нет	автоматическая
Исследовательский режим	есть	есть	есть
Технологический режим	нет	нет	есть
Внешний компьютер	есть	есть	есть
Работа в составе АСУТП	нет	нет	есть
Подключение дополнительных датчиков, сенсоров	нет	нет	есть
Система внутреннего контроля	нет	нет	есть

В основу технологических процессов, реализуемых с помощью ЭХК10012, положен принцип электролиза с контролируемым потенциалом, что делает возможным осуществление таких процессов, как селективное выделение и разделение металлов из различных концентратов и промпродуктов, содержащих золото, серебро и металлы платиновой группы. Электрохимический комплекс может быть использован при изучении и проведении опытно-технологических экспериментов и в промышленном производстве во всех

электрохимических технологических процессах:

- в расплавах (получение тугоплавких, щелочных и щелочноземельных, редкоземельных и др. металлов, сплавов и покрытий на их основе),
- электролиз водных растворов (электроэкстракция, электрохимическое рафинирование металлов),
- гальванопластика и гальваностегия,
- окислирование, электрополировка и др.,
- электролиз в органических средах (синтез различных органических и

металлоорганических соединений, получение металлов и др.).

Исследования, проводимые с помощью ЭХК10012, позволяют получать новые данные о процессах, происходящих в изучаемой системе, с помощью трехмерного представления поляризационной кривой в координатах потенциал катода-время-плотность тока, которое представляет собой совокупность кривых изменения потенциала после отключения тока. Одно из сечений представляет собой классическую поляризационную кривую, а поверхность – изменение потенциала во времени. Эта поверхность содержит информацию о динамическом изменении потенциала, который может определяться, как диффузией ионов в приэлектродном слое, так и электрохимическими реакциями, которые проходят на поверхности электрода и в объеме электролита. Изменение кривых деполяризации свидетельствует об образовании на электроде нового продукта реакции, т.е. о начале нового электрохимического процесса. Это отражается на

характере трехмерного представления поляризационной кривой – появляются бугристые участки поверхности. Таким образом, трехмерное представление поляризационной кривой позволяет наглядно иллюстрировать изменение потенциала при переходе электрохимической системы от одного стационарного состояния к другому. Такая информация открывает возможность исследователю или технологу более тонко управлять электрохимическими процессами.

Так, сопоставляя области, соответствующие различным процессам, происходящим при анодном растворении гидрированной поверхности палладия (рис. 1 а), можно отметить, что участок растворения палладия в случае гидрированной поверхности характеризуется большей протяженностью, высокая скорость растворения возможна при более высоких значениях токов.

Сказанное подтверждается и значениями исходных потенциалов: +0.06 В для гидрированной и +0.65 В для окисленной поверхности палладия (рис. 1 б).

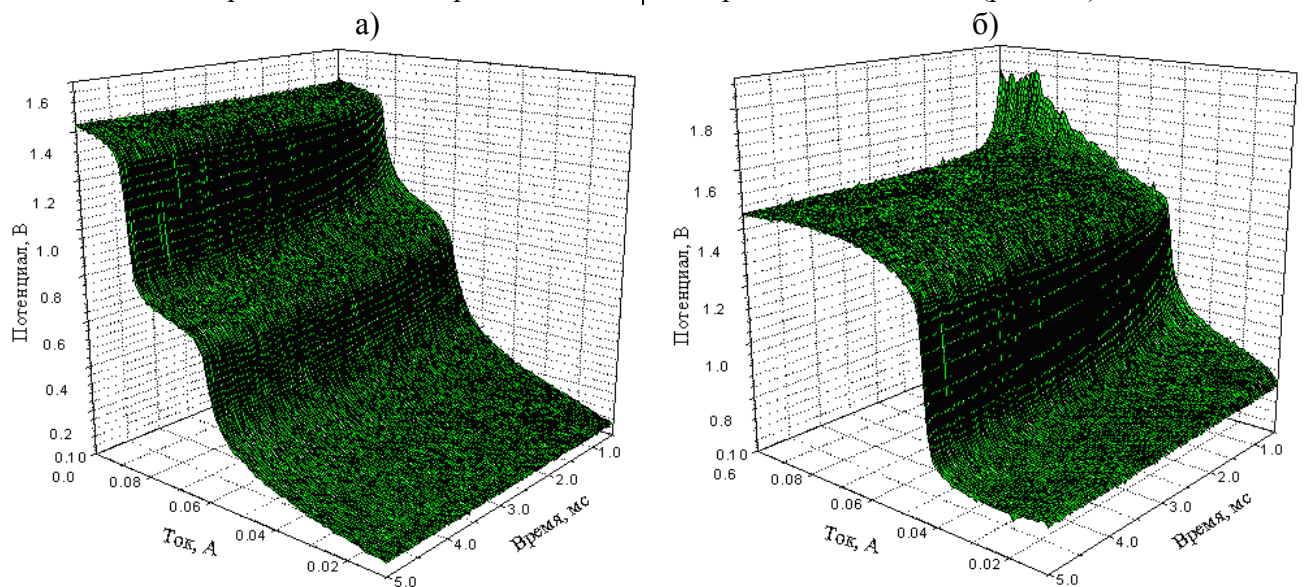


Рис. 1. Трехмерное представление поляризационной кривой анодного растворения гидрированной (а) и окисленной (б) поверхности палладия.

Изучение электрохимического поведения платины, палладия и рения в солянокислых растворах легло в основу технологической схемы переработки Pt-Pd-Re отработанных катализаторов нефтепереработки методом электрохимического гидрохлорирования (рис. 2). Состав катализаторов: платина – 0.23%, рений – 0.19%, палладий – 0.014%.

В основу технологической схемы положена идея о совмещении процессов получения хлора и электрохимического выделения указанных металлов из солянокислых растворов с получением Pt-Pd-Re концентрата. Дальнейшее разделение рения и платиновых металлов (палладия и платины) наиболее легко решается при

помощи электролиза при контролируемом потенциале, так как потенциал выделения рения лежит в области значений  $-0.25 \div -0.30$  В, а потенциал выделения платины и палладия - в области  $-0.05 \div -0.10$  В. Проведение электролиза при контролируемом потенциале  $-0.10$  В в электролите (10% соляная кислота) при температуре  $50 \div 60$  °С обеспечивает получение катодного продукта с содержанием 90 – 98% платиновых металлов, тогда как рений полностью переходит в электролит. Выделение рения из электролита происходит при потенциале  $-0.3$  В, при температуре  $50 \div 60$  °С.

Готовой продукцией является концентрат платиновых металлов с

содержанием последних не менее 90-98% (степень извлечения платины – 98.2%, палладия – 98.4%) и порошок металлического рения чистотой 90-98% (степень извлечения рения – 91.2%). По сравнению с существующими методами переработки, приведенными в табл. 2, предложенный способ отличает получение ценных компонентов в виде металлических концентратов с высоким содержанием благородных металлов, минимальное число реагентов, и, как следствие, снижение объемов оборотных растворов и сточных вод, компактная аппаратурно-технологическая схема с минимальным количеством нестандартного оборудования.

Таблица 2.

Материал, вовлекаемый в переработку	Содержание Pd, % (масс.)	Технологическое решение	Лит-ра
1	2	3	4
Катализаторы химического и нефтехимического синтеза	0.3-5.0	1. Плавка в дуговой печи с флюсом и металлом-коллектором.	1-3, 6-7
		2. Хлорирование катализаторов в расплаве хлоридов натрия и калия при температуре 473-973 К с последующим водным выщелачиванием	8
		3. Спекание измельчённого катализатора с содой при температуре 623-673 К с последующим выщелачиванием спека водой или 5% раствором формальдегида или формиата натрия	4-5
		4. Выщелачивание смешанной системой N,N'-диметилформамид (ДМФА)–водная среда в аппарате, реализующем метод многократных кратковременных контактов	13
		5. Электролиз криолитно-глинозёмного расплава с питанием ванны приготовленным катализатором при плотностях тока $1-2$ А/см <sup>2</sup>	14
		6. Электролиз в растворе соляной кислоты в присутствии нитрита натрия	15
		7. Выщелачивание кислотами: царской водкой, смесью соляной и азотной кислот, разбавленными соляной и азотной кислотами при температуре кипения, а также разбавленной соляной кислотой в присутствии окислителей, в качестве которых выступают хлор, пероксид водорода и др. с последующей цементацией, сорбцией, экстракцией, осаждением малорастворимых соединений	8, 11, 14, 16-18

Продолжение табл. 2.

1	2	3	4
АПК-2, АП-56	2.0	1. Высокотемпературное хлорирование (900-1100°C) газообразным хлором с переводом платиновых металлов в хлоридовозгоны;	9
		2. Хлорирование газообразным хлором в солянокислом растворе (около 6М) при 80°C с последующей цементацией палладия и платины цинком	10
		3. Термообработка катализаторов с последующим анодным селективным окислением платиноидов на поверхности в слабо подкисленной воде с одновременным выделением драгоценных металлов на катоде	19
ПК-3	1.0	Выщелачивание смесью азотной и соляной кислот (1:3) при температуре 70–80°C.	11
НИИОГАЗ-3Д	0.2	Выщелачивание раствором 0.5-0.6 г-экв/л серной кислоты с получением твердого палладийсодержащего продукта	12
«Kavag»	0.5	Выщелачивание раствором хлорида железа(III) с предварительным обжигом при 900°C	12
ПНСП-0.5	0.5	Выщелачивание 6N раствором соляной кислоты при 90-100°C	12
ПТП-0.5	0.5	Выщелачивание раствором 6N соляной кислоты с добавлением 30% раствора пероксида водорода при 90-95°C	12

Электрохимические процессы с использованием контролируемого потенциала позволяют проводить процессы в условиях их оптимизации, так как такие технологические параметры как скорость подачи электролита, концентрация извлекаемого металла, действительная площадь электродов, кислотность и др. автоматически учитываются при проведении процесса. Подавление побочных реакций за счет точного поддержания потенциала позволяет создавать малоотходные, экологически безопасные, безреагентные технологии. Экономическая целесообразность таких технологий определяется не только

результатами технологического процесса, но и сокращением затрат на эксплуатацию технологии и утилизацию отходящих газов и промстоков.

В настоящее время ООО ИП «Тетран» ведет работы по созданию промышленного образца технологического комплекса, который может эксплуатироваться автономно в условиях реального производства, выполняя в автоматическом режиме технологический процесс, заданный непосредственно на производственном участке или дистанционно по локальной сети технологом цеха, с непрерывным мониторингом и оперативным управлением из единого центра.

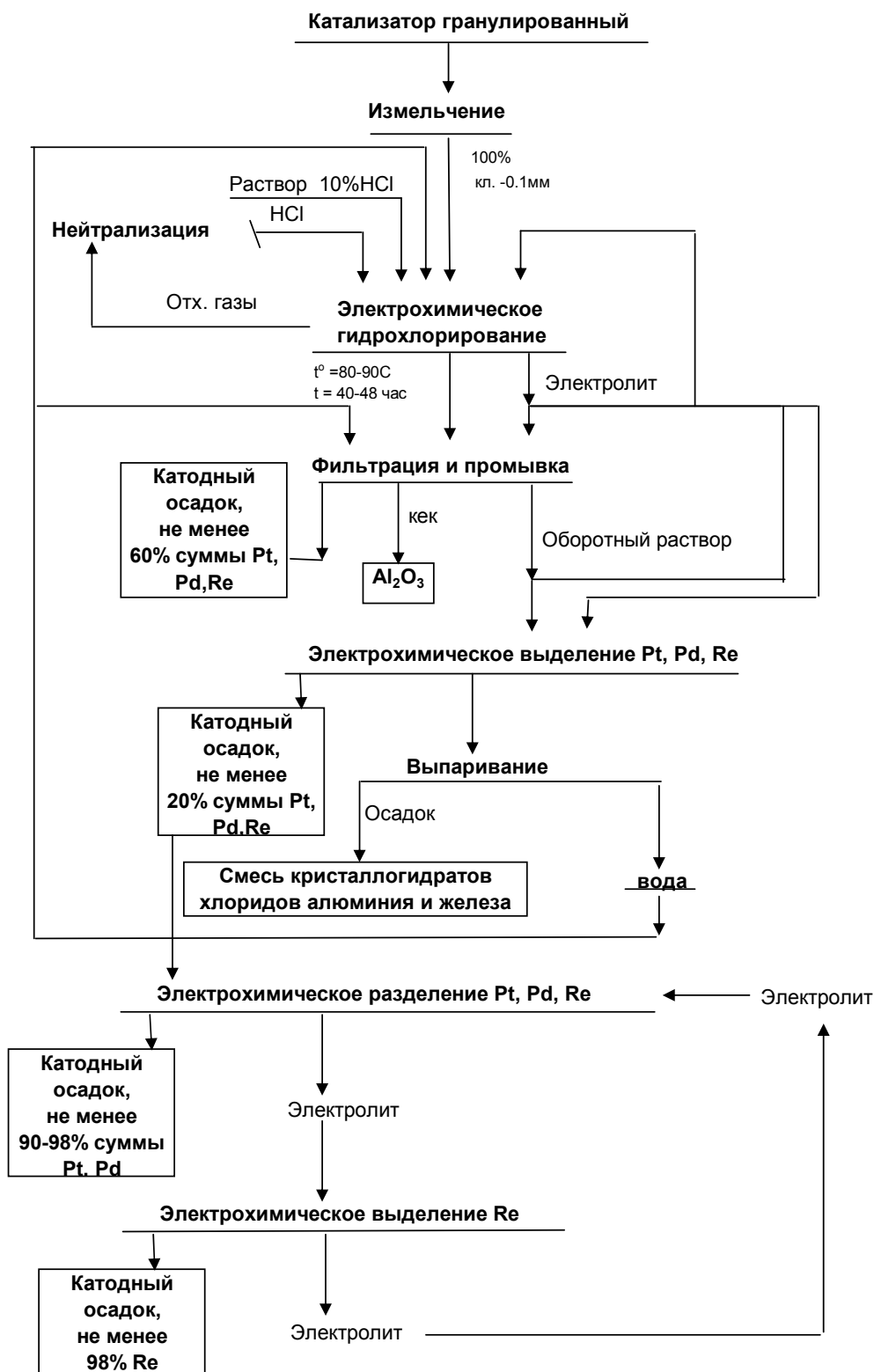


Рис. 1. Технологическая схема переработки Pt-Pd-Re отработанных катализаторов нефтепереработки.

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Патент 2494304 Франция, МКИ<sup>3</sup> С22В 10/00, 7/00, В01D 11/00. Способ регенерации благородных металлов; опубл. 21.05.82.
2. Патент 2067599 Великобритания, МКИ<sup>3</sup> С22В 11/02, 7/00. Извлечение металлов группы платины; опубл. 30.07.81.
3. Патент 4072623 США МКИ<sup>3</sup> С22В 11/04. Способ извлечения платиновых металлов из отработанных катализаторов; опубл. 07.02.79.
4. Патент №58-23449 Япония, МКИ<sup>3</sup> В01D 11/00. Способ обработки концентратов драгоценных металлов; опубл. 16.05.86.
5. Патент №54-14571 Япония, МКИ<sup>3</sup> С22 В 11/06. Способ извлечения платины из каталитических отходов; опубл. 15.06.89.
6. Патент 4072508 США, МКИ<sup>3</sup> С22В 11/04. Способ извлечения палладия из отработанных катализаторов; опубл. 07.02.78.
7. Патент 1375444 Великобритания, МКИ<sup>3</sup> В01F 23/96. Регенерация дезактивированных катализаторов; опубл. 27.11.74.
8. АС № 827877 СССР, МКИ<sup>3</sup> В01F 23/96. Раствор для извлечения палладия из отработанных катализаторов; опубл. 30.07.76.
9. Ивашев, Я. И. //Изв. ВУЗов. Цвет. металлургия. – 1976. – №3. – С. 87-90.
10. Ивашев, Я. И. //Изв. ВУЗов. Цвет. металлургия. – 1976. – №3. – С. 143-145.
11. Дауренбеков М.А. и др. //Известия АН КазССР. – Сер. химическая. – 1972. – №3. – С. 6-9.
12. Спектор О.В. и др. //Цветные металлы. – 1998. – № 7. – С. 37-39.
13. Бухичин Е.П. и др //Изв. ВУЗов. – Цвет. металлургия. – 1999. – № 2. – С. 26-29.
14. Белов С.Ф. и др. //Цветные металлы. – 1997. – № 5. – С. 46-48.
15. Досумов, К. И. //Экотехнологии и ресурсосбережение. –2000. – № 2. – С. 25-31.
16. Извлечение платины и рения из катализатора на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выщелачиванием в неподвижном слое: тезисы докл. XVII Международного Черняевского Совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Москва, 2001. – С. 289.
17. Извлечение благородных металлов из отработанных катализаторов на предприятии «Редмет»: тезисы докл. III Международной конференции благородные и редкие металлы БРМ-2000. Донецк, 2000, – С. 141.
18. Переработка отработанных катализаторов с целью извлечения палладия: тез. докл. XVII Международного Черняевского Совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Москва, 2001. – С. 268.
19. А.А. Антонов Метод //Производство драгоценных металлов из лома и отходов. – 2001. – №2. – С. 143-145.